Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 84
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

Robert VIRION
Ingénieur-Chimiste I. C. S.
Licencié ès-Sciences

Ire Thèse :

Contribution à l'étude des cétimines et de leur mécanisme de condensation

IIme Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 20 Avril 1931 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
ROMANN, MIGNONAC } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 84
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

Robert VIRION
Ingénieur-Chimiste I. C. S.
Licencié ès-Sciences

Ire Thèse :

Contribution à l'étude des cétimines et de leur mécanisme de condensation

IIme Thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 20 Avril 1931 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
ROMANN, MIGNONAC } Examinateurs.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON - P. TH. MULLER
Professeurs honoraires . H. VILLAT - GIGNOUX - FRECHET - GAULT
Professeurs :

G. VALIRON	Analyse supérieure
P. WEISS	Physique générale
H. OLLIVIER	Physique générale
L. HACKSPILL	Chimie minérale
E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD	Botanique
E. TERROINE	Physiologie générale
J. de LAPPARENT . . .	Pétrographie
E. CHATTON	Biologie générale
R. THIRY	Mécanique
G. CERF	Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD	Physique expérimentale
P. FLAMANT	Mathématiques générales
E. CORNEC	Chimie générale
M. FAILLEBIN	Chimie organique
P. de BEAUCHAMP . . .	Biologie générale
L. BOUNOURE	Zoologie
G. FŒX	Physique générale
H. CHERMEZON	Botanique
G. REMPP	Physique du Globe
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie
J. LACOSTE	Physique du Globe
H. MILLOUX	Mathématiques
N.	Astronomie

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :

N.	Botanique
CH. STÆHLING	Chimie appliquée
G. HUGEL	Chimie du Pétrole
H. WEISS	Physico-Chimie du Pétrole
A. ROUSSEL	Mathématiques générales
P. SOLEILLET	Physique mathématique
R. BONNET	Physique et chimie biologiques
G. MIGNONAC	Chimie appliquée
N.	Minéralogie

Secrétaire : G. CUVIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548012_0005

A mon cher Maître
Monsieur le Professeur
G. MIGNONAC.

INTRODUCTION

Le radical = NH remplaçant l'oxygène carbonylique dans des cétones et aldéhydes, est le groupement caractéristique des imines. Suivant que cette substitution a lieu dans les cétones ou dans les aldéhydes, on a les imines cétoniques ou cétimines $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ R \end{matrix}$C= NH et les imines aldéhydiques ou aldimines R—CH =NH.

D'autre part, on connaît des dérivés N — substitués NR" (Bases de Schiff).

Dans la présente étude nous ne nous occuperons que des cétimines vraies.

Nous nous sommes proposé d'examiner l'influence des substitutions sur l'atome de carbone voisin du groupement fonctionnel sur la réactivité de ce groupement. Pour cela, nous avons préparé quelques cétimines dérivées du cyanure de benzyle et de ses produits d'alcoylation, ce qui nous a permis d'étudier les cétimines du type:

$$C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-C_6H_5 \qquad C_6H_5-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-C_6H_5 \qquad C_6H_5-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-C_6H_5$$

En outre, nous avons remplacé le groupement C^6H^5, dans lequel l'atome de carbone fixé sur la fonction ne porte pas

d'hydrogène, par un groupement C^2H^5, et nous avons préparé les cétimines du type:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{C}}-C_2H_5 \qquad C_6H_5-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{C}}-C_2H_5$$

Enfin, nous avons remplacé le radical $C^6H^5-CH^2$ par le groupement $C^2H^5-O-CH^2$.

Nous avons étudié la condensation de ces diverses cétimines avec l'aniline, en considérant ces condensations comme un moyen de comparaison de la réactivité du groupement iminique. On sait en effet (1) que les cétimines $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=NH$ réagissent sur les amines $R''-NH^2$ suivant la réaction d'équilibre :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=NH + R''-NH_2 \rightleftharpoons \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=NR'' + NH_3$$

La condensation de diverses imines avec une amine considérée comme type, telle que l'aniline, devra donner à la même température des vitesses différentes de dégagement de gaz ammoniac. La détermination de ces vitesses sera une mesure de la réactivité du groupement iminogène.

En raison des contradictions qui existent dans la littérature, nous avons en outre repris l'étude de la condensation de la benzylphénylcétimine en diphénylbenzylidènecétisocétimine.

Nous diviserons donc notre travail en deux parties:

1° Etude de quelques cétimines

2° Condensation de ces cétimines sur elles-mêmes et avec l'aniline.

Enfin, comparant les expériences décrites au second chapitre, nous essaierons de déduire des faits observés, quelle

---

(1) G. Mignonac et H. Couédic de Kékéran, Bull. Soc. Chim. 4e série, 1924, t. 35, p. 671.

est l'influence des radicaux fixés à l'atome de carbone voisin de la fonction imine sur la réactivité de celle-ci.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie Organique de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

Que mon cher maître, Monsieur Mignonac, veuille bien trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance pour les conseils qu'il a si largement apportés à la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Delange, chef des services scientifiques aux Fabriques de Produits de Chimie Organique de Laire, pour la bienveillance qu'il m'a témoignée.

HISTORIQUE

E. E. Blaise (2), en 1901, a montré que les dérivés organomagnésiens se fixent sur les nitriles pour donner des cétones suivant la réaction :

$$R—Mg—X + R'—CN=R'—C\begin{matrix}R\\NMgX\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} R'—CO—R$$

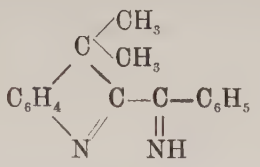
L'auteur a indiqué l'existence comme terme intermédiaire d'un dérivé iminé. Mais en raison de la facilité d'hydrolyse des cétimines proprement dites, celles-ci n'avaient pas été isolées. Si toutefois des corps iminés ont été préparés, il ne s'agit pas là des cétimines simples, mais des cétimines à fonctions complexes, c'est-à-dire de produits contenant la fonction imine à côté de diverses autres fonctions, qui atténuent ou font même complètement disparaître les propriétés spécifiques des cétimines.

A notre connaissance, la première observation signalant la séparation du composé iminé intermédiaire dans la réaction de Blaise, a été faite par MM. Plancher et Giumelli (3) dans le cas d'un dérivé iminé complexe. Ces auteurs ont constaté que, par condensation du diméthylindolénylformonitrile avec l'iodure de méthylmagnésium, on obtient la cétone correspondante, mais si l'on traite ce même nitrile par le bromure de phénylmagnésium, le rendement en cétone est moins bon et il reste dans les solutions mères un liquide

(2) C. R. 1901, t. 132, p. 10 et t. 133, p. 1217.

(3) Atti. reale Accad. déc. Lincée 1909, t. 18 p. 394-396.

huileux incristallisable dont l'analyse, et particulièrement la teneur en azote, correspond au dérivé iminé intermédiaire:



L'étude de cette substance n'a pas été poursuivie, ses constantes et ses propriétés ne sont pas indiquées. Il s'agit d'ailleurs d'un composé iminé complexe dans lequel la fonction imine est stabilisée par les groupements qui l'entourent.

Aux cétimines se rattachent également les imines des quinones ou quinimines (Willstätter, Meyer, Pfannensthiel, Erdmann, etc...).

On a obtenu, en outre, quelques cétimines substituées $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C = NR''$ (qu'on a souvent appelées, à tort, imides) en faisant réagir les cétones aromatiques ou leurs dichlorures sur les amines aromatiques (Pauly, Hantsch, Kraft, Naegeli, etc...).

Ajoutons, enfin, qu'on a préparé de nombreux composés, parfois très compliqués qui possèdent en même temps que la fonction cétimine d'autres fonctions (E. Meyer, Burns, Hanriot et Bouveault, Thorpe, etc...). Mais les cétimines en fonction simple étaient inconnues.

En 1913, MM. Moureu et Mignonac (4) reprenant la réaction de Blaise, ont établi une méthode générale de préparation des cétimines proprement dites. Ces auteurs ont préparé un certain nombre de cétimines parmi lesquelles nous citerons la phényléthylcétimine, la phénylpropylcétimine, la phénylisopropylcétimine, la paratolyléthylcétimine, la phénylcyclohexylcétimine, la benzylphénylcétimine et la diphénylcétimine. MM. Moureu et Mignonac ont préparé les acidyl-

(4) Annales de chimie t. 13-14, 1920, p. 324.

cétimines correspondantes. Certaines cétimines ont la propriété de s'unir à elles-mêmes avec perte d'ammoniac en donnant des composés que les auteurs ont appelés cétisocétimines. MM. Moureu et Mignonac ont également préparé et étudié certaines de ces substances.

Depuis, un grand nombre de chercheurs ont étudié ces familles de corps. Parmi ceux-ci, nous citerons Tchitchibabin et Koriaguine (5), Bary (6), Bruylants (7), Jaspers (8), Mme Ramart-Lucas et Salmon Legagneur (9).

(5) Journ. Soc. phys. chim. Russe 1913, t. 45, p. 1823.

(6) Bull. Soc. chim. Belge, 1922, t. 31, p. 397.

(7) Bull. Soc. chim. Belge, 1923, t. 32, p. 307.

(8) Bull. Soc. chim. Belge, 1925, t. 34, p. 182.

(9) Bull. 1928, t. 43, p. 321.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE QUELQUES CETIMINES

GENERALITES

Les diverses imines ont été préparées en appliquant la méthode générale de Moureu et Mignonac (4). L'halogénure d'alcoyl ou d'arylmagnésium R—Mg—X est condensé en présence d'éther anhydre avec un nitrile R'— CN :

$$R—Mg—X + R'—C\equiv N \longrightarrow R'—\underset{\underset{N\text{-}MgX}{\|}}{C}—R$$

Le complexe azotohalogénomagnésien est traité différemment suivant qu'il est exclusivement aromatique ou mixte (arylaliphatique).

Les complexes azotohalogénomagnésiens aromatiques sont décomposés par l'eau glacée additionnée de chlorure d'ammonium (—15°) en présence d'éther. De la solution éthérée préalablement séchée sur le sulfate de sodium, on précipite le chlorhydrate d'imine par l'acide chlorhydrique sec. Le chlorhydrate lavé est mis en suspension dans l'éther et on déplace l'imine de ce chlorhydrate en agitant dans une atmosphère d'ammoniac sec. La solution séparée par centrifugation donne, après distillation de l'éther, l'imine brute. Celle-ci est distillée dans le vide ou purifiée par une recristallisation dans un solvant approprié.

Les complexes azotohalogénomagnésiens mixtes sont directement transformés en sel d'imine (chlorhydrate ou acé-

tate) par l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique secs. Le mélange de sel iminé, d'halogénure de magnésium et de chlorure ou acétate de magnésium est traité après lavage comme précédemment.

Dans la plupart des cas, nous avons obtenu de bons rendements en transformant les dérivés azotohalogénomagnésiens en oxalates d'imines par l'acide oxalique sec en solution à 15 % dans l'éther anhydre.

On évite ainsi, dans la méthode préconisée pour les cétimines exclusivement aromatiques, l'hydrolyse partielle de l'imine et la précipitation souvent défectueuse par l'acide chlorhydrique. Pour les imines mixtes, la méthode mettant en oeuvre la solution d'acide oxalique sec dans l'éther anhydre, nous semble également préférable à celle de l'acide acétique, lequel, même distillé, peut toujours contenir des traces d'eau.

Lorsque la condensation de l'organomagnésien avec le nitrile ne se fait bien qu'à température supérieure à celle de l'ébullition de l'éther, il est avantageux de distiller la majeure partie de l'éther du magnésien et de faire la condensation au sein du toluène. Cette méthode, qui a été indiquée d'ailleurs par Mme Ramart-Lucas et M. Salmon Legagneur (7) dans un travail sur la préparation de certaines cétones, nous a conduit ici à de très bons résultats.

Nous avons préparé et étudié les imines suivantes:

a) Benzylphénylcétimine
b) Ethylbenzylphénylcétimine
c) Diéthylbenzylphénylcétimine
d) Ethylbenzyléthylcétimine
e) Diéthylbenzyléthylcétimine
f) Ethoxyméthylphénylcétimine.

(7) C. R., 1927, p. 102.

a) Benzylphénylcétimine

$$C^6H^5—CH^2—C(=NH)—C^6H^5$$

Bien que cette base ait déjà été décrite par Ch. Moureu et Mignonac (8) nous reprendrons ici son étude en raison des divergences qui existent entre les résultats indiqués par ces auteurs et ceux qui ont été obtenus plus tard par M. Ectors (9).

Moureu et Mignonac ont préparé la phénylbenzylcétimine par action du chlorure de benzylmagnésium sur le benzonitrile. Le complexe azotobromagnésien est traité suivant le mode opératoire applicable aux cétimines aromatiques (p. 13). Il est en outre indiqué « Ce produit est un mélange riche en phénylbenzylcétimine ou son produit de condensation (cétisocétimine). La solution benzinique précipite par l'éther de pétrole et le précipité est lui-même un mélange. Il s'altère lentement avec perte d'ammoniac (formation de cétisocétimine). Par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, l'on obtient avec 1 gr. 308 de substance 1 gr. 229 de cétone et 0 gr. 309 de NH^4Cl. Théorie pour la phénylbenzylcétimine : cétone=1 gr. 31, NH^4 Cl=H gr. 357. »

Ce produit, soumis à la distillation conduit avec perte d'ammoniac, à un produit bouillant à 248-250° sous 2 mm. (10) qui a été caractérisé comme étant la diphénylbenzylbenzylidène cétisocétimine. Celle-ci par hydrolyse, était quantitativement scindée en phénylbenzylcétone et chlorhydrate d'ammoniac.

M. Ectors reprenant l'étude de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur le benzonitrile indique « Moureu et

(8) Ch. Moureu et G. Mignonac. Ann. Ch. t. 14 (1920), p. 325.

(9) Bull. Acad. Roy. Belge (1924), p. 347-352.

(10) Ch. Moureu et G. Mignonac. Ann. Ch. 14 (1920), p. 359.

Mignonac dans leur travail sur les cétimines décrivent la phénylbenzylcétimine et son produit de condensation la cétisocétimine correspondante. J'ai tout lieu de croire d'après les résultats des expériences suivantes que ces produits étaient très impurs ». Après traitement de la combinaison magnésienne par l'eau, séparation des bases à l'état de chlorhydrate (fondant vers 213°) et décomposition de ce sel en suspension dans l'éther par l'ammoniac, M. Ectors distille le résidu sous pression réduite. « Mais ce produit n'est pas encore pur et la distillation sous pression très réduite (environ 2 mm. de Hg) le scinde facilement en deux fractions.

Une première passe entre 130-140° et il se dégage de l'ammoniac; la seconde passe entre 240 et 250°.

La première fraction cristallise spontanément et fond après recristallisation à 60°; c'est la phénylbenzylcétone: elle provient vraisemblablement de la cétimine décomposée durant la distillation sous l'influence de l'humidité.

La seconde fraction se présente sous forme d'un liquide très visqueux; sa température d'ébullition est très voisine de celle qu'indiquent Moureu et Mignonac pour la diphénylbenzylbenzylidènecétisocétimine (248-250° sous 2 mm.). Elle ne cristallise que difficilement au contact de l'éther anhydre, mais chauffée avec du benzène, elle se prend par refroidissement en fines aiguilles fusibles à 152°. Ce produit n'est autre que le composé de condensation d'une molécule de cétimine avec une molécule de nitrile, c'est-à-dire la triphénylpyrazoline que j'ai isolée précédemment.

On peut donc en conclure que le chlorhydrate, fus. vers 213° obtenu dans cette opération, est un mélange du chlorhydrate de la triphénylpyrazoline et du chlorhydrate de la cétimine ou de la cétisocétimine. »

Si la benzylphénylcétimine qui a été décrite par M. Ch. Moureu et M. G. Mignonac n'était pas tout à fait pure, cela tient uniquement à sa facilité d'hydrolyse et à sa facilité de condensation. Cependant en aucun cas, les impuretés signalées par M. Ectors se sont trouvés incorporées à cette base

et à ses produits de condensation ainsi qu'en témoignent les dédoublements par hydrolyse.

Nous avons tenu cependant à nous assurer de l'exactitude des premiers résultats en préparant à nouveau la phénylbenzylcétimine au moyen d'un procédé permettant d'éviter autant que possible l'altération de la base. Les chlorhydrates s'hydrolysant rapidement sous l'influence des moindres traces d'humidité, nous avons tout d'abord séparé la cétimine à l'état d'oxalate en décomposant directement la combinaison organomagnésienne par l'acide oxalique.

Préparation de la phénylbenzylcétimine : le chlorure de benzylmagnésium est obtenu à partir de 4 gr. 8 de Mg et 28 gr. de $C^6H^5CH^2Cl$ à la manière habituelle. Nous ferons simplement remarquer qu'il y a intérêt à n'ajouter que très lentement le chlorure de benzyle, on évite ainsi la formation de dibenzyle et les rendements sont améliorés. Au magnésien chauffé à reflux, on ajoute peu à peu 12 gr. de benzonitrile dissous dans son volume d'éther anhydre. Il se produit un précipité cristallin blanc jaunâtre. On chauffe à reflux pendant 4 à 5 heures. Après refroidissement, on lave la masse cristalline à l'éther anhydre. Au dérivé azotobromomagnésien ainsi débarrassé de l'excès de nitrile et des impuretés, on ajoute 150 cc. d'une solution à 15 % d'acide oxalique sec dans l'éther anhydre. Les oxalates précipitent, on chauffe à reflux pendant 5 à 6 heures, en agitant fréquemment. On laisse refroidir et l'on sépare le précipité par centrifugation. Ce précipité est lavé 4 à 5 fois à l'éther anhydre. Ces lavages permettent d'enlever les petites quantités de phénylbenzylcétone qui auraient pu se former si l'appareil et les réactifs n'avaient pas été parfaitement secs, en même temps on enlève ainsi les dernières traces de nitrile. Les oxalates mis en suspension dans l'éther anhydre sont violemment agités dans une atmosphère d'ammoniac sec jusqu'à complète décomposition. On sépare la solution éthérée par centrifugation*, le

(*) Toutes les séparations de précipité et les lavages étant effectués dans des pots de centrifugation bouchés, on soustrait facilement les produits à l'action de l'humidité de l'air.

précipité d'oxalate d'ammonium est lavé à l'éther anhydre pour en extraire la totalité de l'imine. Après distillation de l'éther on obtient un produit cristallisé, jaune pâle, fondant à 50-55° (9 gr.); celui-ci peut être recristallisé dans l'éther anhydre, où il se dépose sous forme de tablettes jaunes pâles, Mais cette opération n'améliore pas le point de fusion qui se maintient toujours vers 50-55°. Cette difficulté rencontrée dans la purification résulte de la condensation rapide de l'imine avec formation de cétisocétimine. En outre, le produit est très sensible à l'humidité et par conséquent difficilement maniable.

Mais s'il ne s'agit pas d'un produit rigoureusement pur, les analyses ci-dessous montrent néanmoins que la substance obtenue renferme au moins 95 % de base pure.

Dosage d'Azote (*Microkjeldahl*). — Les échantillons I et II de deux préparations différentes ont donné les résultats suivants :

1° Substance: 0 gr. 0269; cc. H^2SO^4 $\frac{N}{60}$ 7,55;
N trouvé: 0 gr. 00176

2° Substance: 0 gr. 0303; cc. H^2SO^4 $\frac{N}{60}$ 8,45;
N trouvé: 0 gr. 00197

Trouvé: N% I) 6,52 et II) 6,50 — Calculé pour $C^{14}H^{13}N$: 7,17%

Hydrolyse. — On chauffe au bain-marie pendant 4 heures, 0,9398 de cétimine avec 25 cc. d'acide chlorhydrique au cinquième:

Substance : 0 gr. 9398; NH^4Cl 0,226 (calculé 0,257); cétone 0,888 (calculé 0,943).

M. Ectors signale qu'il n'a pu préparer la benzylphénylcétimine qu'en suivant une voie détournée et en passant par l'intermédiaire du dérivé acétylé. Pour cela le dérivé azotobromomagnésien a été traité par un excès d'anhydride acétique. Après décomposition par l'eau on obtient sous forme de cristaux blancs l'acétylbenzylphénylcétimine.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}CO{-}CH_3$$

Ce dérivé est mis en solution dans l'alcool anhydre et traité par le gaz chlorhydrique sec. Dans ces conditions le dérivé acétylé serait d'après M. Ectors, dédoublé par alcoolyse suivant la réaction:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}COCH_3 + C_2H_5OH + HCl =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NH \cdot HCl + CH_3COOC_2H_5$$

Cet auteur a en effet constaté la formation d'acétate d'éthyle. En outre, il a recueilli un chlorhydrate fondant à 137° auquel il attribue la constitution du chlorhydrate de phénylbenzylcétimine. Ce sel traité par l'ammoniac suivant la méthode habituelle conduit à la base. «Celle-ci se présente sous la forme d'une substance cristallisée, très hygroscopique, fusible à 97°; l'étude de cette base n'a pu être poursuivie en raison des difficultés rencontrées dans sa préparation. On n'a pu en obtenir que de faibles quantités. »

Nous ferons remarquer que le point de fusion du produit de M. Ectors diffère très sensiblement de celui de notre produit (50-55°), lequel fond un peu plus bas que la cétone correspondante (56°) comme toutes les cétimines qui ont été isolées jusqu'ici.

Cette différence dans le point de fusion pourrait être facilement expliquée en admettant que la substance de M. Ectors représente l'une des deux formes stéréoisomériques possibles de la phénylbenzylcétimine, tandis que nous aurions eu entre les mains l'autre forme ou un mélange.

Ces expériences ont été reprises par MM. Mignonac et Jirou (11) parce que le dédoublement des cétimines acétylées par alcoolyse suivant le processus que nous venons d'indiquer, présentait un très grand intérêt.

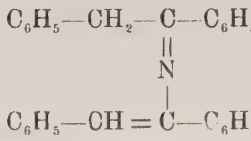
M. Mignonac a en effet institué avec M. Mettelock (12) une méthode générale d'obtention des acétylcétimines à par-

(11) Travaux inédits de MM. Mignonac et Jirou.

(12) Thèse Université de Srasbourg 1928.

tir des oximes et s'il était possible de reproduire sur ces diverses substances la réaction de M. Ectors, on pourrait avoir l'espoir d'obtenir en suivant cette voie une série de cétimines (cétimines aliphatiques) qu'il a été jusqu'ici impossible de préparer par les diverses méthodes décrites. Dans aucun cas le mode de dédoublement de M. Ectors n'a pu être observé.

DIPHENYLBENZYLBENZYLIDENECETISOCETIMINE. — Cette cétisocétimine, isolée et décrite par MM. Moureu et Mignonac (8), répond à la formule :



C'est une huile épaisse bouillant à 248° sous 2 mm. Ces auteurs donnent pour l'hydrolyse:

Substance : 0,89; NH^4Cl 0,123 (calculé 0,127); Cétone 0,84 (calculé 0,93).

M. Ectors (9) obtient à la distillation de la cétimine sous 2 mm. une fraction principale passant vers 248-250° et dit de ce produit: « La fraction (248-250° sous 2 mm.) ne cristallise que difficilement au contact de l'éther anhydre, mais chauffée avec du benzène, elle se prend par refroidissement en fines aiguilles fusibles à 152°. Ce produit n'est autre chose que le composé de condensation d'une molécule de cétimine avec une molécule de nitrile, c'est-à-dire la triphénylpyrazoline que j'ai isolée précédemment... » puis plus loin : « J'ai tout lieu de croire d'après les résultats des expériences suivantes que ces produits (phénylbenzylcétimine et son produit de condensation) étaient très impurs... »

Les résultats de MM. Moureu et Mignonac d'une part, de M. Ectors d'autre part, sont donc en nette contradiction quant à la structure du produit de condensation de la benzylphénylcétimine.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant de trancher la question. Nous avons préparé la Diphénylbenzylbenzylidène-

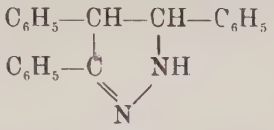
cetisocétimine et n'avons pas constaté la cristallisation en aiguilles dans le benzène, cristallisation qui suivant M. Ectors doit se produire facilement.

Le dosage d'azote par microkjeldahl donne les résultats suivants :

Substance : 0,0177; cc. H^2SO^4 $\frac{N}{60}$ 2,9 ;

N trouvé 0.00069; N % trouvé 3,91.

Alors que la triphénylpyrazoline répondant à la formule



contient 9,39 % d'azote, le pourcentage d'azote calculé pour la diphénylbenzylbenzylidènecétisocétimine est 3,75 %.

D'autre part l'hydrolyse donne les résultats suivants :

Substance : 0,8803; NH^4Cl 0,116 (calculé 0,126); cétone 0,925 (calculé 0,9551).

La cétone en surfusion cristallise au moyen d'un germe de benzylphénylcétone et le produit brut donne 53,5°-54° comme point de fusion. Par deux cristallisations dans l'alcool on obtient un produit qui fond à 60°, point de fusion de la benzylphénylcétone.

C'est donc bien la diphénylbenzylbenzylidènecétisocétimine et non la triphénylpyrazoline que l'on obtient par distillation de la benzylphénylcétimine. Les résultats du dosage d'azote et de l'hydrolyse l'indiquent nettement. Si les produits préparés par cette méthode ne sont pas tout à fait purs (ce que MM. Moureu et Mignonac signalent d'ailleurs dans leur mémoire), cela tient à l'hydrolyse et à la condensation très facile, phénomènes qui peuvent déjà commencer au cours de la préparation de l'imine. En admettant la formation de triphénylpyrazoline, on ne peut expliquer l'ouverture si facile d'un cycle stable avec formation de benzylphénylcétone. Celle-ci ne peut résulter que de l'hydrolyse de la cétisocétimine.

b) Ethylbenzylphenylcétimine

$$C_6H_5-CH(C_2H_5)-C(=NH)-C_6H_5$$

Nous ne sommes pas parvenus à isoler ce produit à un degré de pureté suffisant pour pouvoir en étudier ses propriétés.

Lorsque l'on condense 17 gr. 5 de nitrile phénylacétique monoéthylé avec la quantité correspondante de bromure de phénylmagnésium (6 gr. de magnésium traité par 39 gr. de bromure de phényle), la réaction se fait normalement, mais la distillation dans le vide de l'imine brute est accompagnée d'un fort dégagement d'ammoniac qui indique la condensation de l'imine en cétisocétimine. Il reste effectivement un important résidu (7 gr.) dans le ballon de distillation.

Néanmoins, une faible partie des produits échappe à la condensation et l'on recueille deux fractions: la première (1 gr. 3) bout entre 100 et 130° sous 2 mm, la seconde (4 gr.) distille entre 130 et 165° sous 2 mm. Cette seconde fraction donne par rectification, deux nouvelles fractions:

a) de 130-160° sous 2 mm. (0 gr. 8)

b) de 160-162° sous 2 mm. (2 gr. 4)

C'est cette dernière fraction (b) qui constitue l'Ethylbenzylphénylcétimine assez impure comme l'indique le dosage d'azote suivant :

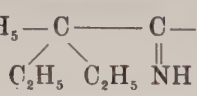
Dosage d'azote (*Microkjeldahl*)

Substance : 0 gr. 0361 cc. H^2SO^4 $\frac{N}{60}$ 9,1 ;

N trouvé: 0 gr. 00212.

Trouvé: N % 5,87 — Calculé pour $C^{16}H^{17}$ N 6,25 % N.

c) Diéthylbenzylphénylcétimine



Préparation. — Le bromhydrate de cette imine, ainsi que la cétone correspondante et les dérivés de la cétone ont été isolés par Madame Ramart-Lucas et Monsieur Salmon Legagneur (13). Nous nous sommes proposé d'isoler la base.

On prépare le bromure de phénylmagnésium en présence d'éther anhydre à partir de 3 gr. de magnésium et 18 gr. de bromure de phényle.

La réaction terminée, on distille l'éther à l'abri de l'humidité et le remplace par 80 cc. de toluène sec. Dans l'organomagnésien en solution toluénique, chauffé à environ 80° au bain-marie, on introduit petit à petit 20 gr. de diéthylphénylacétonitrile $C^6H^5 — C\ (C^2H^5)^2 — CN$, dissous dans son volume de toluène sec. Cette addition terminée, on chauffe encore au bain-marie pendant 8 à 9 heures. Le produit de condensation est traité par 150 cc. d'une solution à 15 % d'acide oxalique sec. On obtient ainsi un précipité volumineux que l'on chauffe à reflux pendant 7 à 8 heures. Ce précipité, qui contient à côté d'oxalate de magnésium et de bromure de magnésium, l'oxalate de diéthylbenzylphénylcétimine, est traité comme dans le cas des imines précédentes.

On obtient finalement 9 à 10 gr. d'imine bouillant à 173-174° sous 3 mm. Le rendement est de 32 à 34 %.

Propriétés. — C'est un produit cristallisé incolore fondant à 51-52°. Il distille sans décomposition à 173-174° sous 3 mm., à 179-180° sous 4 mm.

Il est soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther de pétrole d'où il cristallise sous forme de beaux cristaux incolores.

Fraîchement distillé, le produit peut rester assez longtemps en surfusion. C'est alors une huile visqueuse presque incolore, jaunissant assez rapidement et très réfringente. La

(13) C. R. 1927, t. 184, p. 102.

densité est $D^{4°}_{17°} = 1{,}0378$, son indice de réfraction $N^{D}_{17°} = 1{,}5795$.

On obtient pour la réfraction moléculaire RM=82,99 (calculée 79,69).

Certains échantillons se sont pris spontanément en masse, donnant un produit solide cristallisé jaune clair et fondant à 47-50°.

Après plusieurs recristallisations dans l'éther anhydre à l'abri de l'humidité, on obtient de beaux cristaux fondant à 51-52°. Ici, nous observons une particularité intéressante.

Le point de fusion de l'imine est donc nettement supérieur au point de fusion signalé pour la cétone par Mme Ramart. La cétone, obtenue par hydrolyse de l'imine, recristallisée plusieurs fois dans l'alcool dilué d'eau (8 cc. d'alcool à 96° pour 2 cc. d'eau) fond effectivement à 47,5-48°. D'autre part, le mélange cétone-imine fondant à 42-44°, il s'agit donc bien de deux corps distincts. Or, en règle générale, l'imine fond à une température inférieure au point de fusion de la cétone correspondante. (Exemples: Diphénylcétimine (liquide) et diphénylcétone (P.F. = 46°) benzylphénylcétimine (P.F. = 55°) et benzylphénylcétone (P. F. = 60°). Cette élévation anormale du point de fusion semble due au voisinage de l'atome de carbone trisubstitué et de la fonction imine.

Dosages d'azote (*Microkjeldahl*). — Voici les résultats des dosages d'azote que nous avons effectués sur deux échantillons différents de diéthylbenzylphénylcétimine:

I Substance: 0 gr. 0138; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 3,15;
N trouvé 0 gr. 00073

II Substance: 0 r. 0487; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 11,9;
N trouvé 0 gr. 00277

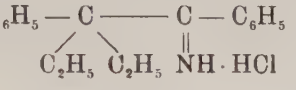
Trouvé : N % I) 5,30; II) 5,68. Calculé pour $C^{18}H^{21}N$:5,57 % N

Hydrolyse. — L'hydrolyse a été effectuée au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique au cinquième:

Substance: 0 gr. 8826; NH^4Cl trouvé 0 gr. 1866 (calculé 0 gr. 1880); — Cétone trouvée 0 gr. 8821 (calculée 0 gr. 8861).

Le point de fusion de la cétone brute obtenue est 46° (au lieu de 47,5-48°).

CHLORHYDRATE DE DIETHYLBENZYLPHENYLCETIMINE



On précipite le chlorhydrate par passage d'acide chlorhydrique sec dans la solution éthérée de l'imine. On lave le chlorhydrate cristallin plusieurs fois à l'éther anhydre en séparant l'éther de lavage par centrifugation.

C'est un produit cristallin blanc fondant à 189-192° au bloc Maquenne.

Il présente le caractère général des chlorhydrates d'imines. Traité par l'eau, il se dissout immédiatement. Au bout de quelques instants, la solution se trouble par suite de l'hydrolyse de l'imine avec formation de cétone insoluble dans l'eau.

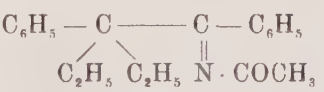
Dosage de chlore (Méthode Volhard). — Voici le résultat d'un dosage volumétrique de chlore dans un échantillon de chlorhydrate:

Substance: 0 gr. 3143; cc. $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ consommé 10,9:

Cl trouvé: 0 gr. 036

Trouvé: Cl% 12,23 Calculé pour $C^{18}H^{21}N.HCl$: 12,34 % Cl

DIETHYLBENZYLPHENYLACETYLCETIMINE



Préparation. — On chauffe pendant six heures à reflux, au bain-marie, 5 gr. d'imine avec 30 cc. d'anhydride acétique. L'excès d'anhydride est distillé sous pression réduite. Le produit de réaction brunâtre et visqueux ne cristallise pas dans l'éther, l'éther de pétrole, le benzène, l'alcool absolu et l'acide acétique glacial.

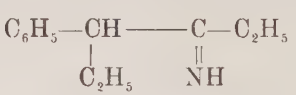
A la distillation dans le vide on observe deux fractions. La première est formée d'anhydride acétique et pèse environ 1 gr. 9. La deuxième fraction est beaucoup plus importante. A 193°-194° sous 3 mm. il passe 4 gr. 5 d'un produit jaune clair très visqueux. Ce produit ne cristallise pas dans l'éther, l'éther de pétrole, l'alcool et le benzène. La masse vitreuse ne cristallise pas même en la maintenant pendant plusieurs jours à une température voisine de 0°.

Dosage d'azote (Microkjeldahl)

Substance : 0 gr. 0599; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 11 cc. 28; N trouvé: 0 gr. 00263.

Trouvé : N% 4,39; calculé pour $C_{20}H_{23}ON$: 4,77 % N.

d) Ethylbenzyléthylcétimine

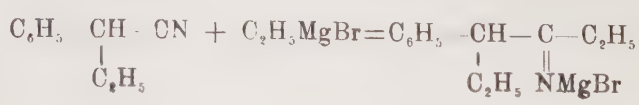


Préparation. — Nous préparons le bromure d'éthylmagnésium à partir de 3 gr. de magnésium attaqué par 14 gr. 3 de bromure d'éthyle dissous dans son volume d'éther. L'attaque amorcée, nous diluons avec 60 cc. d'éther anhydre. Lorsque la réaction est terminée, nous condensons avec 23 gr. de monoéthylcyanure de benzyle C_6H_5-CH (C_2H_5) CN.

Le liquide prend un aspect verdâtre et la condensation se fait avec dégagement gazeux. Nous avons mesuré ce dégagement en recevant ce gaz sur la cuve à eau dans un récipient gradué. Nous avons recueilli ainsi 1 l. 5 de gaz.

Ce gaz est de l'éthane, dégagé par suite d'une réaction secondaire qui se greffe sur la réaction principale.

La réaction normale de condensation peut s'écrire



Par suite du caractère spécial de l'hydrogène libre du nitrile, il se produit partiellement la réaction secondaire suivante, accompagnée de dégagement d'éthane :

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{C}}H—CN + C_2H_5MgBr = C_6H_5—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle MgBr}{\overset{|}{C}}}—CN + C_2H_6$$

Cette réaction ne se fait que partiellement, car si elle était complète, on devrait obtenir 3 l. 55 de gaz (à 0° et 76 cm.). Cette réaction secondaire diminuant le rendement, par suite de la destruction d'une partie du bromure d'éthylmagnésium, nous opérons avec un excès de bromure d'éthylmagnésium en employant deux molécules pour une molécule de nitrile. Il se produit alors dans cette deuxième phase, la réaction suivante :

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle MgBr}{\overset{|}{C}}}—CN + C_2H_5MgBr = C_6H_5—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle MgBr}{\overset{|}{C}}}———\underset{\displaystyle NMgBr}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\|}{C}}}$$

Après addition de la deuxième molécule de bromure d'éthylmagnésium, nous chauffons à reflux pendant 10 heures, les oxalates de magnésium et d'imine sont précipités par 200 cc. d'une solution à 15 % d'acide oxalique sec dans l'éther anhydre, puis encore chauffés pendant 8 heures au bain-marie.

La suite du traitement se fait comme pour l'imine précédente.

Le résidu de distillation de l'éther, légèrement coloré en brun, donne à la distillation fractionnée 9 gr. d'imine bouillant à 122-125° sous 14 mm. 5. Cette quantité correspond à une rendement de 32-33 %.

Il reste, après distillation de l'imine, un résidu visqueux, brun rougeâtre.

Remarque. — Dans la préparation précédente, pour étudier le mécanisme de la condensation, nous avons condensé

séparément les deux molécules de bromure d'éthylmagnésium.

Il suffit de faire directement la condensation d'une molécule de nitrile avec deux molécules de bromure d'éthylmagnésium.

Propriétés. — L'éthylbenzyléthylcétimine est un liquide assez mobile, à reflets légèrement verdâtres. Le point d'ébullition est 119-122° sous 13 mm., 122-125° sous 14 mm. 5. Sa densité est $D^{4°}_{16°} = 0{,}9563$, son indice à 16° $N^{D}_{16°} = 1{,}5137$, ce qui donne pour la réfraction moléculaire RM=55,06 (calculée 55,59).

Dosages d'azote (microkjeldahl). — Deux échantillons d'imine nous ont donné les résultats suivants :

I. Substance : 0 gr. 016; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 5,49; N trouvé 0 gr. 00127.

II. Substance : 0 gr. 0239; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 7,91; N trouvé 0 gr. 00184.

Trouvé : N% I) 7.93 et II) 7,70. Calculé pour $C_{12}H_{17}N$: 8,00 % N.

Hydrolyse. — En hydrolysant, comme pour le terme précédent, nous avons constaté que, malgré un chauffage de 6 heures au bain-marie en présence d'un excès d'acide chlorhydrique au 5°, l'hydrolyse ne dédouble qu'environ 50 % du produit. En effet, voici les résultats:

Substance : 0 gr. 9776; NH_4Cl trouvé 0 gr. 1604 (calculé 0 gr. 2988).

Nous avons vérifié par dosage volumétrique de chlore qu'il s'agit bien de chlorure d'ammonium (Cl trouvé : 0 gr. 0993, Cl calculé: 0 gr. 1064).

L'extrait cétonique contient encore de l'azote.

L'hydrolyse de l'éthylbenzyléthylcétimine est donc beaucoup plus difficile que celle de l'imine précédemment décrite.

Nous pouvons interpréter cette anomalie par l'hypothèse qu'il se fixe de l'acide chlorhydrique sur la fonction imine en donnant des produits d'addition plus stables que pour les termes précédents. Pour détruire ces produits et arriver jusqu'à la cétone, il faut hydrolyser à des températures supérieures.

C'est pourquoi nous avons opéré sous pression en tube scellé.

Hydrolyse en tube scellé. — Pour éviter le brunissement de la cétone, nous faisons le vide dans le tube avant de le fermer. Nous hydrolysons à une température d'environ 150°.

Substance: 0 gr. 734; NH_4Cl trouvé 0 gr. 2238 (calculé 0 gr. 2243); cétone trouvée 0 gr. 7464 (calculé 0 gr. 7382).

L'éthylbenzyléthylcétone. — $C_6H_5-CH(C_2H_5)-CO-C_2H_5$.

La cétone précédemment obtenue par hydrolyse de l'imine distille à 117-120° sous 14 mm. C'est la phényl - 3 - Hexanone - 4 isolée et décrite par M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy (14).

Nous avons identifié ce produit par la Semicarbazone de la Phényl-3 Hexanone-4.

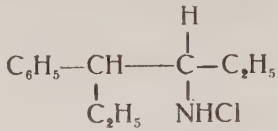
Le produit cristallisé obtenu d'après les indications des auteurs, recristallisé dans l'alcool, fond bien à 139°.

Chlorhydrate de l'éthylbenzyléthylcétimine. — En essayant de préparer le chlorhydrate par passage d'acide chlorhydrique sec dans la solution de l'imine dans l'éther anhydre, nous avons observé que, contrairement aux imines précédentes, le chlorhydrate ne précipite pas. La solution d'abord légèrement laiteuse, ne laisse pas déposer de chlorhydrate. Après quelques instants le liquide devient même complètement limpide et il se dépose une huile incolore sur les parois du flacon.

(14) Bull. Soc. chim., t. 33, 1923, p. 742.

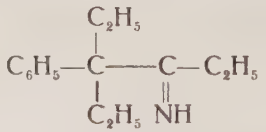
Nous avons pensé que, dans ce cas, l'acide chlorhydrique se fixe sur la fonction imine en donnant un dérivé halogéné à l'azote. Cette fixation se fait instantanément avant même que la précipitation du chlorhydrate n'ait lieu.

Ces phénomènes semblent confirmer l'hypothèse énoncée plus haut au sujet de l'hydrolyse, c'est-à-dire qu'il s'agit de composés relativement stables du type



dans lesquels la fonction imine se trouve bloquée par suite de la fixation d'acide chlorhydrique.

e) Diéthylbenzyléthylcétimine



Préparation. — On prépare le bromure d'éthylmagnésium à partir de 3 gr. de magnésium et 14 gr. 3 de bromure d'éthyle. Cette réaction terminée, on condense l'organomagnésien avec 18 gr. de diéthylcyanure de benzyle dissous dans son volume d'éther. On ne constate pas de réaction nette. Tout le nitrile ajouté, on distille la majeure partie de l'éther et introduit dans le ballon 80 cc. de toluène sec. On chauffe encore 12 heures à reflux au bain-marie. On précipite l'oxalate par l'acide oxalique sec en solution dans l'éther anhydre. Il se forme un précipité compact auquel on ajoute, si nécessaire, un peu d'éther anhydre. Les oxalates sont encore chauffés à reflux pendant 8 à 10 heures en agitant fréquemment le ballon.

Le reste du traitement se fait comme pour l'imine précédente.

On obtient finalement après distillation de l'éther environ 12 gr. d'imine brute. La distillation dans le vide donne

2 gr. de produits de tête passant entre 120° et 130° sous 14 mm. constitués surtout de cétone. Le thermomètre monte ensuite rapidement à 141° et sous 14 mm. on recueille entre 141° et 144°, 9 gr. d'imine, ce qui correspond à un rendement de 43 %.

Propriétés. — La diéthylbenzyléthylcétimine est un liquide assez mobile à reflets légèrement verdâtres et odeur camphrée.

Sous 14 mm., cette imine bout entre 141° et 144°. Elle est soluble dans les solvants organiques tels que éther, alcool et benzène.

Sa densité est $D^{4°}_{18°} = 0{,}9352$, son indice $N^{D}_{18°} = 1.5230$. On obtient ainsi pour la réfraction moléculaire RM=64,81 (calculée 64,82).

Au point de vue chimique, ce produit possède les propriétés générales des imines. C'est un corps faiblement basique, très facilement hydrolysable. Traité en milieu anhydre (éther anhydre), par les acides anhydres, on obtient des sels tels que oxalate et chlorhydrate.

Dosages d'azote (microkjeldahl)

1° Substance : 0 gr. 0161; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 4,75; N trouvé : 0 gr. 00111;

2° Substance : 0 gr. 0184; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{0}$ neutralisé 5,50; N trouvé : 0 gr. 00128.

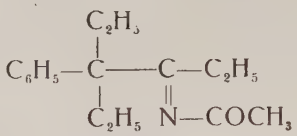
Trouvé : N% 1° 6,89 et 2° 6,95. Calculé pour $C_{14}H_{21}N$ 6,89 % N.

Hydrolyse. — La substance est chauffée au bain-marie avec 25 cc. d'acide chlorhydrique au 5e pendant 4 à 5 heures :

Substance : 1 gr. 2897; NH_4Cl trouvé 0 gr. 3506 (calculé 0 gr. 3398).

Cétone trouvée : 1 gr. 2992 (calculée 1 gr. 2960).

DIETHYLBENZYLETHYLACETYLCETIMINE



4 gr. d'imine sont chauffés à reflux au bain-marie avec 25 cc. d'anhydride acétique pendant 4 à 5 heures. On distille sous pression réduite l'excès d'anhydride et fractionne dans le vide.

On obtient 3 gr. 2 de dérivé acétylé distillant à 181-183° sous 5 mm. 5.

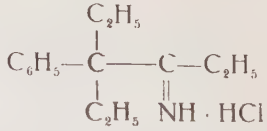
Le produit, cristallisé dans l'éther ou l'éther de pétrole se présente sous forme de beaux cristaux fondant à 92°-93°. Il distille sans décomposition à 182°-183° sous 5 mm. 5. Fraîchement distillé, le produit peut rester en surfusion. C'est alors un liquide jaune clair visqueux, dans lequel apparaissent rapidement des germes de cristallisation. Après une nuit le produit se prend en masse.

Dosage d'azote (*microkjeldahl*)

Substance : 0 gr. 0141; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 3,5; N trouvé : 0 gr. 0008.

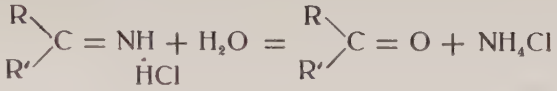
Trouvé : N% 5,67. Calculé pour $C_{16}H_{23}O$ N : 5,71 % N.

CHLORHYDRATE DE DIETHYLBENZYLETHYLCETIMINE



On traite un gramme d'imine en solution dans l'éther anhydre par l'acide chlorhydrique sec à l'abri de l'humidité. Le chlorhydrate précipite. On lave 4 à 5 fois avec un peu d'éther et sépare l'éther par centrifugation. On sèche au dessicateur dans le vide.

C'est un sel blanc finement cristallisé. Le point de fusion est peu net et aux environs de 179°-181° en bain sulfurique. Il se comporte vis-à-vis de l'eau comme les chlorhydrates d'imines, c'est-à-dire se dissout dans l'eau en donnant une solution limpide qui se trouble quelques instants plus tard. Il y a, en effet, hydrolyse avec formation de cétone suivant la réaction générale :

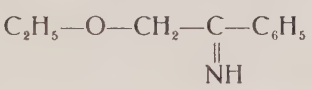


Dosage de chlore (méthode Volhard)

Substance: 0 gr. 1995; cc. Ag NO_3 $\frac{N}{10}$ 8,26; Cl trouvé : 0 gr. 0292.

Trouvé: Cl% 14,67. Calculé pour $C_{14}H_{21}N.HCl$: 14,82 % Cl.

f) Ethoxyméthylphénylcétimine



On prépare le bromure de phénylmagnésium à partir de 4,8 de magnésium et 32 gr. de bromobenzène dans 80 cc. d'éther anhydre.

Dans l'organomagnésien chauffé à reflux, on introduit peu à peu 17 gr. d'éthoxyacétonitrile C_2H_5-O-CH_2-CN dilué de son volume d'éther. L'addition du nitrile est accompagnée d'une vive ébullition de l'éther. La couche huileuse qui se sépare vers la fin de l'addition du nitrile, cristallise subitement avec une ébulliton tumultueuse de l'éther. La réaction est terminée en chauffant encore pendant quatre heures à reflux.

Le composé azotobromomagnésien formé est lavé plusieurs fois par décantation à l'éther anhydre et on le met en suspension dans 100 cc. d'éther anhydre. On précipite

l'oxalate d'imine par 175 cc. d'une solution à 16 % d'acide oxalique sec dans l'éther anhydre.

Le traitement des oxalates se fait comme pour les imines précédentes.

On obtient ainsi 12 gr. d'imine brute, liquide brun rouge, qui est distillé sous pression réduite. La distillation donne 2 gr. de produits de tête passant à 141-144° sous 18 mm. (imine souillée d'un peu de cétone) et la fraction principale est composée de 8 gr. d'imine bouillant à 144°-147° sous 18 mm. Il reste dans le ballon à distiller un faible résidu charbonneux de 1,5 à 2 gr.

Le rendement de la préparation est de 25 %.

Propriétés. — L'éthoxyméthylphénylcétimine est un liquide jaune huileux. Elle bout à 144°-147° sous 18 mm. Sa densité est $D^{4°}_{22°} = 1{,}0296$, son indice de réfraction $N^{D}_{22°} = 1{,}5542$. On obtient ainsi pour la réfraction moléculaire MR=50,75 (calculé 47,99). L'exaltation est probablement due à la présence du radical éthoxy.

Dosages d'azote (microkjeldahl)

Deux échantillons différents de l'imine ont donné les résultats suivants :

I. Substance : 0 gr. 0222; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 8 cc. 28; N trouvé : 0 gr. 00193;

II. Substance : 0 gr. 0217; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 8 cc. 02; N trouvé : 0 gr. 00187.

Trouvé : % N : I) 8,69 et II) 8,61. — Calculé pour $C_{10}H_{13}N$: 8,58 % N.

Hydrolyse. — On chauffe 1 gr. 204 d'imine avec 25 cc. d'acide chlorhydrique au 5e pendant 3 heures au bain-marie. Voici les résultats:

Substance : 1 gr. 201; NH_4Cl 0 gr. 389 (calculé 0 gr. 395); cétone 1 gr. 200 (calculé 1 gr. 211).

L'éthoxyacétophénone C_2H_5-O-CH_2-CO-C_6H_5 ainsi obtenue, distillée sous pression réduite, bout à 130°-131° sous 17 mm. Elle a été isolée par M. Sommelet (15) qui indique comme point d'ébullition 134-136° sous 21 mm.

CHLORHYDRATE D'ETHOXYMETHYLPHENYLCETIMINE

$$C_2H_5—O—CH_2—C(=NH\cdot HCl)—C_6H_5$$

On l'obtient sous forme d'un précipité caillebotté par passage d'acide chlorhydrique bien sec dans la solution de l'imine dans l'éther anhydre.

Le chlorhydrate est séparé par centrifugation et plusieurs fois lavé à l'éther anhydre. On le sèche rapidement dans le vide.

Fraîchement précipité, c'est une poudre d'un jaune crême presque blanc, mais le produit ne tarde pas à prendre une teinte plus foncée. Le point de fusion est peu net et aux environs de 129-132°, la fusion a lieu avec décomposition et le produit fondu est rougeâtre.

Dosage de chlore (*méthode Volhard*). — Un dosage volumétrique de chlore dans le chlorhydrate a donné les résultats suivants :

Substance : 0 gr. 1217; cc. Ag NO_3 consommé 6 cc.; Cl trouvé : 0 gr. 0213.

Trouvé : Cl% 17,50 (calculé pour $C_{10}H_{13}ON \cdot HCl$: 17,79 % Cl).

ETHOXYMETHYLPHENYLACETYLCETIMINE

$$C_2H_5—O—CH_2—C(=N—COCH_3)—C_6H_5$$

A 5 gr. d'éthoxyméthylphénylcétimine on ajoute 30 cc. d'anhydride acétique. La réaction est accompagnée d'un

(15) Ann. Chim. et Phys., [8] 9 484-574 Déc. 1906.

assez fort dégagement de chaleur. Elle est terminée en chauffant au bain-marie pendant 3 heures. L'anhydride acétique en excès est distillé sous pression réduite et le résidu fractionné dans le vide.

On obtient ainsi 1 gr. 6 de produits de tête, passant entre 80° et 170° sous 2 mm. Puis, le thermomètre montant rapidement à 185°-186°, le reste du produit passe à cette température. On recueille 3 gr. 6 de dérivé acétylé.

Le rendement est 57 %.

Le produit fraîchement préparé est un liquide jaune visqueux, distillant à 185-186° sous 2 mm. Il est en surfusion. Soluble dans l'éther, il en cristallise sous forme d'un produit bien blanc, fondant à 67-68°.

Dosage d'azote (microkjeldahl)

Substance : 0 gr. 0183; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 5 cc; N trouvé : 0 gr. 00116.

Trouvé : N% 6,33 – Calculé pour $C_{12}H_{15}O_2N$: 6,82 % N.

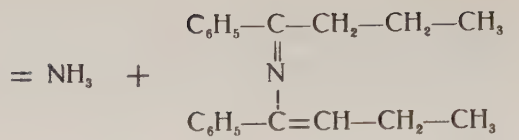
DEUXIEME PARTIE

Condensation de quelques cétimines sur elles-mêmes et avec l'aniline

Généralités. — Si dans une cétimine $\begin{matrix}R—C—R'\\ \quad\|\\ \quad NH\end{matrix}$ le carbone du groupement fonctionnel $\begin{matrix}—C—\\ \quad\|\\ \quad NH\end{matrix}$ n'est lié à aucun atome de carbone porteur d'hydrogène (exemple la diphénylcétimine $\left(\begin{matrix}C_6H_5—C—C_6H_5\\ \quad\|\\ \quad NH\end{matrix}\right)$, cette cétimine est stable. Par contre, les cétimines où un atome de carbone porteur d'hydrogène est directement rattaché au carbone du groupement fonctionnel (telle la phényléthylcétimine $\left(\begin{matrix}C_6H_5—C—CH_2—CH_3\\ \quad\|\\ \quad NH\end{matrix}\right)$, se colorent peu à peu en jaune de plus en plus intense, tandis que du gaz ammoniac est mis en liberté. Il y a, dans ce cas, condensation de deux molécules de cétimine avec élimination d'une molécule d'ammoniac et il se forme des composés azotés que MM. Moureu et Mignonac (4) ont désigné sous le nom de cétisocétimines. Ces auteurs ont étudié la constitution et le mécanisme de formation de ces corps. Il résulte de leurs travaux que la cétimine génératrice se tautomérise en isocétimine et les deux formes tautomères se condensent avec perte d'ammoniac :

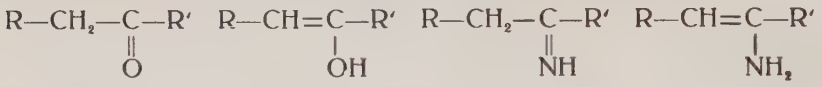
$$\begin{matrix}C_6H_5—C—CH_2—CH_2—CH_3\\ \quad\|\\ \quad NH\end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix}C_6H_5—C=CH—CH_2—CH_3\\ \quad\quad|\\ \quad\quad NH_2\end{matrix}$$

Phénylpropylcétimine vraie — Isocétimine



Diphénylpropylpropylidènecétisocétimine.

Somme toute, la formation des cétisocétimines résulte de la condensation avec perte d'ammoniac de la cétimine vraie avec l'isocétimine, corps dont on peut rapprocher la structure de celle de la forme énolique des cétones :



Cétone — Cétone forme énolique — Cétimine vraie — Isocétimine

L'isocétimine n'est autre chose qu'une amine non-saturée. En étendant le phénomène de condensation des cétimines vraies avec les isocétimines correspondantes aux amines en général, on peut prévoir la possibilité de condensation. Ces réactions ont été étudiées par G. Mignonac et H. du Couédic de Kékeran (1) qui ont examiné l'action de la diphénylcétimine sur un certain nombre d'amines telles que l'octylamine, la cyclohexylamine, l'aniline, les toluidines, les xylidines. Cette réaction qui commence dès la température ordinaire, est comparable à la réaction de condensation des cétimines sur elles-mêmes, ce qui montre que dans certains cas, les cétimines peuvent exister sous deux formes tautomères en équilibre. L'action de la diphénylcétimine sur les amines est limitée par la réaction inverse:

Aussitôt que la tension du gaz ammoniac atteint une certaine valeur, la condensation s'arrête et la tension du gaz ammoniac en équilibre avec le système est, pour un mélange équimoléculaire maintenu à température constante, caractéristique d'une amine déterminée. En faisant réagir la diphénylcétimine sur une série d'amines maintenues à la même

température, on constate des vitesses de dégagement de gaz ammoniac différentes. Par la détermination de ces vitesses on peut facilement mesurer la réactivité du groupement aminogène sur la diphénylcétimine. A cet égard l'exemple des trois toluidines est très net: on constate que la vitesse de dégagement décroît à mesure que le méthyl se rapproche de la fonction amine et qu'en outre la tension d'équilibre est plus faible. L'étude de ces équilibres permet de prévoir que beaucoup de cétimines substituées du type $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=NR''$ pourront être décomposées par le gaz ammoniac sous pression en donnant des cétimines :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=NR'' + NH_3 \rightleftharpoons \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=NH + R''—NH_2$$

Cette méthode pourra être particulièrement avantageuse pour préparer les imines instables puisque leur condensation sera réduite ou empêchée par la présence du gaz ammoniac.

Nous allons étudier la condensation des quelques cétimines décrites, sur elles-mêmes et avec l'aniline. Complétant l'étude ci-dessus de G. Mignonac et H. du Couédic de Kékeran, nous varierons les cétimines et comparerons leur condensation avec une amine considéré comme type, l'aniline.

Nous considérerons ainsi successivement les cétimines suivantes :

a) Benzylphénylcétimine;
b) Diéthylbenzylphénylcétimine;
c) Diéthylbenzyléthylcétimine;
d) Ethylbenzyléthylcétimine;
e) Ethoxyméthylphénylcétimine.

De ces déterminations nous déduirons en conclusion, quel est, dans ces condensations, le rôle de la nature des radicaux voisins de la fonction imine, c'est-à-dire en quel sens certains groupement d'atome ont une influence sur la réactivité du radical iminé.

Description des appareils

Appareil I (voir figure I)

On fait la condensation dans un petit ballon *b* d'une capacité

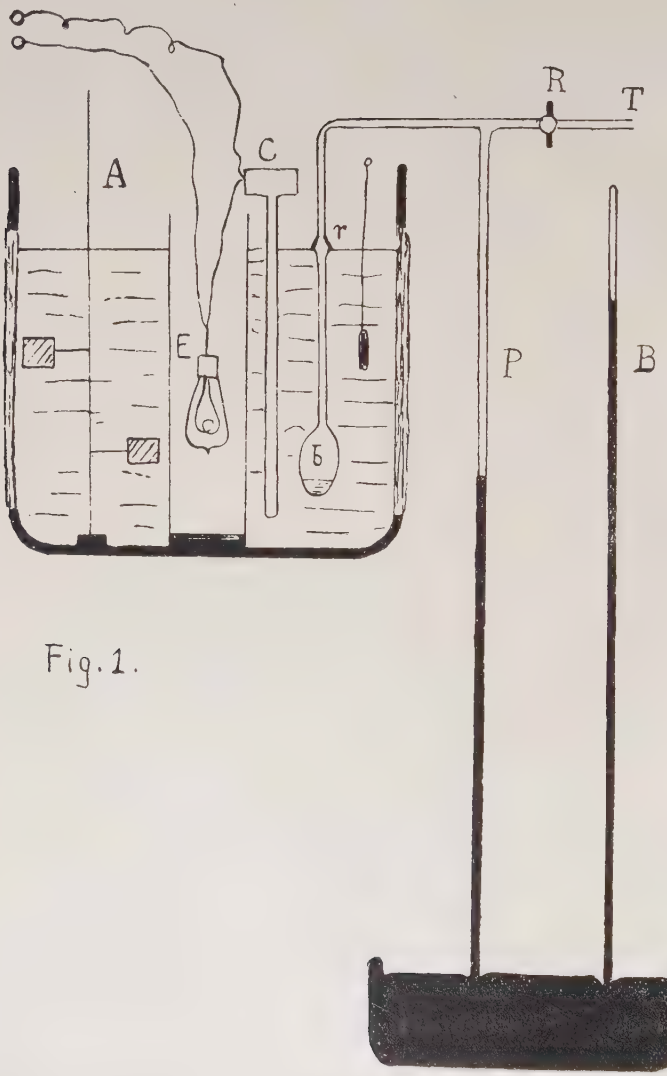


Fig. 1.

d'environ 60 cc. Par un rodage *r* il est relié à un tube barométrique *P*. Le vide est fait par un ajutage latéral *T* muni d'un robinet *R*.

Le ballon peut être maintenu à une température constante au moyen d'un thermostat chauffé par une ampoule électrique E, suspendue dans un cylindre métallique au centre du thermostat. Un régulateur *c* branché sur le courant de chauffe maintient la température constante. Un agitateur A agite l'eau du thermostat.

On fait la correction de pression en rapportant les lectures à un baromètre de comparaison disposé à côté de l'appareil.

Appareil II (*voir figure* 2)

La condensation est faite dans un ballon d'environ 150 cc., muni d'un tube ascendant T, raccordé à un petit réfrigérant à reflux R. On chauffe au moyen d'un bain d'huile.

L'ammoniac dégagé dans la réaction est entraîné dans de l'acide sulfurique normal (en passant par un tube capillaire C), au moyen d'hydrogène préalablement purifié et soigneusement séché.

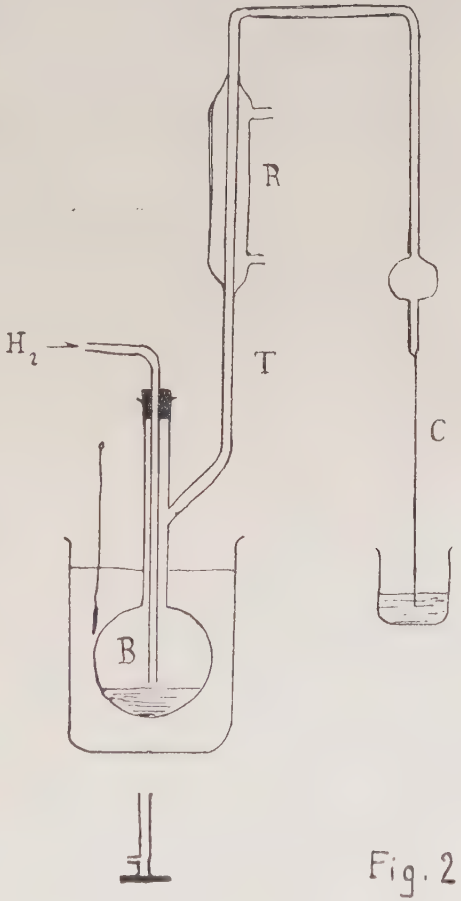


Fig. 2

a) Condensation de la benzylphénylcétimine

Dans toutes ces condensations, pour avoir une agitation moléculaire normale, il faut que l'on ait affaire à des systèmes liquides homogènes. Aussi avons-nous vérifié la solubilité de la Benzylphénylcétimine dans l'aniline. Dans le cas de la condensation de la Benzylphénylcétimine sur elle-même, il nous a fallu opérer à une température supérieure au point de fusion de la cétimine (50-55°). Nous avons fait cette condensation dans un thermostat à une température de 59-60°.

Voici en résumé les conditions expérimentales de ces condensations effectuées dans l'appareil I (voir p. 40) tube A: 1 gr. Benzylphénylcétimine plus 0,480 gr. aniline à 28-29°.

Tube B: 1 gr. Benzylphénylcétimine à 59-60°.

Les résultats des mesures sont représentés par les graphiques Fig. 3 et 4.

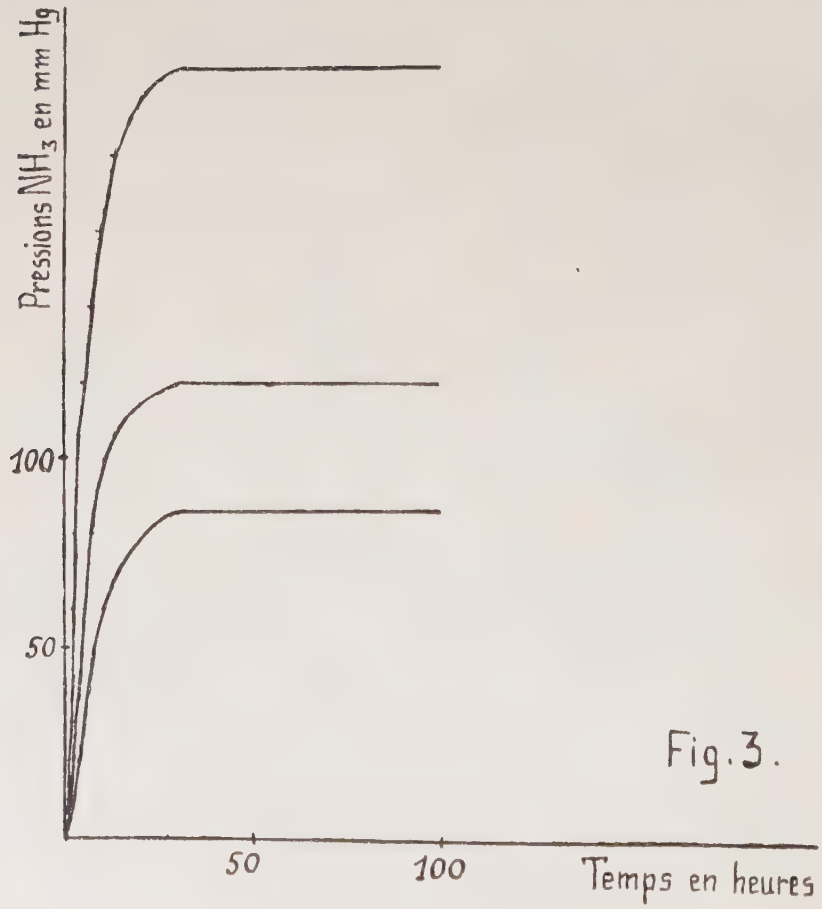


Fig. 3.

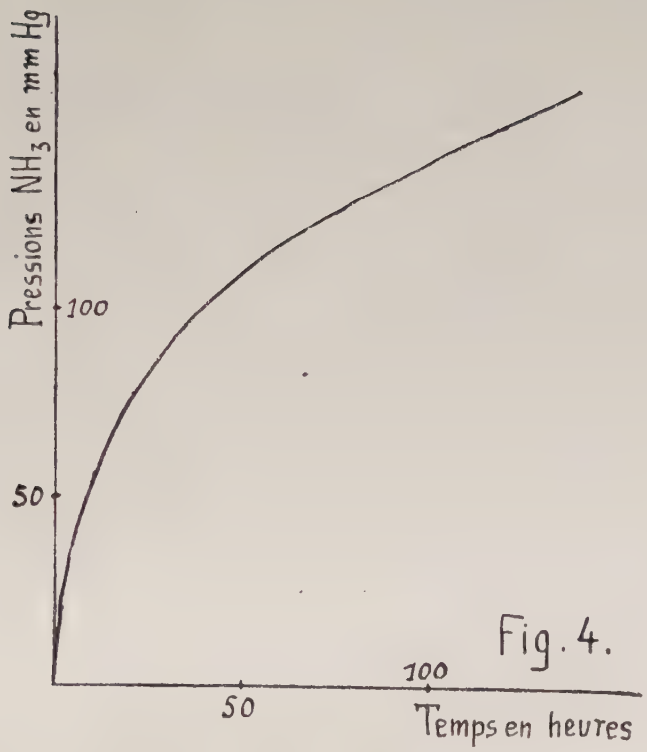


Fig. 4.

Pour la condensation de la benzylphénylcétimine avec l'aniline, l'équilibre est atteint avec 200 mm. de pression d'ammoniac après environ 30 heures. En tenant compte du volume utile de l'appareil (60 cc.) cela correspond à environ 1/10 de la réaction totale. Si l'on rompt cet équilibre en rétablissant rapidement le vide dans l'appareil, on peut tracer une seconde courbe jusqu'à l'équilibre qui correspond à une pression d'environ 120 mm. En faisant à nouveau le vide dans l'appareil, on obtient l'équilibre à une pression d'environ 100 mm. On pourrait continuer ainsi jusqu'à ce que la réaction soit terminée complètement.

La condensation de la benzylphénylcétimine sur elle-même est beaucoup plus lente que sa condensation avec l'aniline. Quoiqu'opérant à une température supérieure (59-60°)

l'équilibre est loin d'être atteint après 120 heures de chauffage.

b) Condensation de la diéthylbenzylphénylcétimine

Expérience I. — Dans cette expérience nous nous sommes proposé d'étudier la condensation de la diéthylbenzylphénylcétimine avec l'aniline et de la comparer à la condensation de la diphénylcétimine avec l'aniline. Nous avons voulu vérifier en même temps que la diéthylbenzylphénylcétimine $C_6H_5-C(C_2H_5)(C_2H_5)-C(=NH)-C_6H_5$ — qui n'a pas d'hydrogène libre au carbone voisin de la fonction imine — ne se condense pas.

Les condensations sont faites à 28-29° dans l'appareil 1 (voir p. 40), dans lequel nous montons trois tubes A.B.C. Ces trois tubes contiennent :

Tube A: 1 gr. 58 Diphénylcétimine + 0 gr. 80 aniline

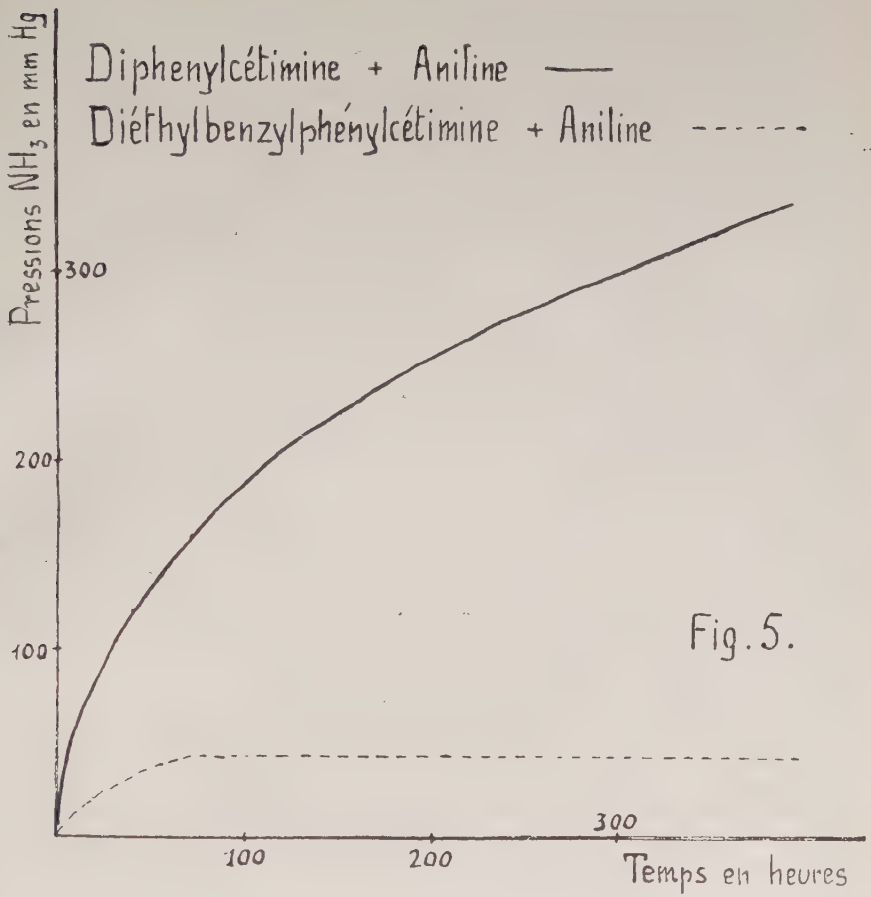
Tube B: 1 gr. 84 Diéthylbenzylphénylcétimine + 0 gr. 89 aniline.

Tube C: 2 gr. Diéthylbenzylphénylcétimine.

La pression monte à 22 mm. dans le tube C et reste ensuite constante. La diéthylbenzylphénylcétimine ne se condense donc pas. La légère pression est due à l'ammoniac formé par suite de traces d'humidité.

Les résultats des mesures pour les tubes A et B sont représentés par les courbes de la figure 5.

De ces courbes, nous pouvons déduire: Comparée à la diphénylcétimine, la fonction imine dans la diéthylbenzylphénylcétimine est beaucoup moins active. L'équilibre est plus vite atteint avec une pression d'ammoniac beaucoup inférieure. Cette réactivité diminuée semble due à l'influence de l'atome de carbone trisubstitué et de la fonction imine.



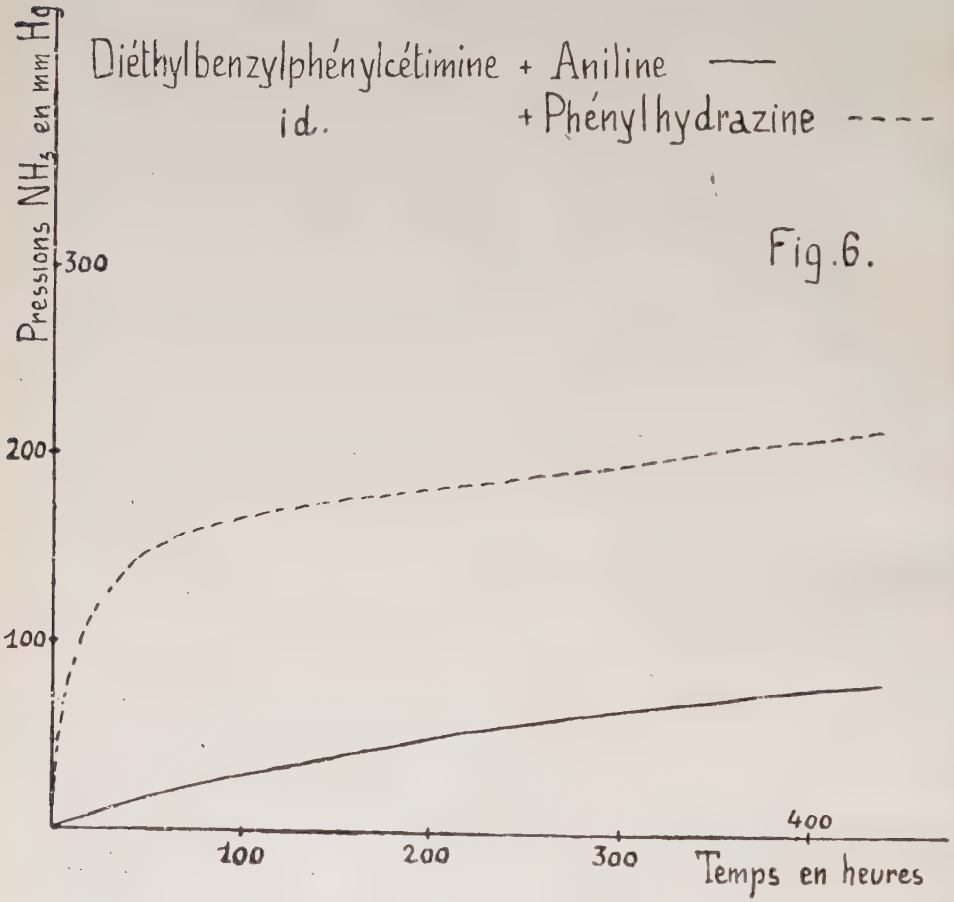
Expérience II. — Dans l'expérience I, nous avons employé un léger excès d'aniline. Nous avons repris cet essai en prenant des quantités exactement équimoléculaires, pour voir si cet excès avait une influence sur l'allure générale de la courbe. Nous avons comparé la condensation de la diéthylbenzylphénylcétimine et de l'aniline avec la condensation de la diéthylbenzylphénylcétimine avec la phénylhydrazine.

Nous condensons à 28-29° dans les tubes A et B qui contiennent respectivement:

Tube A: 1 gr. 4 Diéthylbenzylphénylcétimine + 0 gr. 52 Aniline.

Tube B: 1 gr. 4 Diéthylbenzylphénylcétimine + 0 gr. 60 Phénylhydrazine.

Les résultats sont consignés dans les courbes de la fig. 6.



Nous en concluerons :

Le petit excès d'aniline n'a pas d'influence bien sensible sur l'allure générale de la courbe (Fig. 5). La phénylhydrazine réagit beaucoup plus violemment que l'aniline.

Expérience III. — Pour cette expérience, qui devait surtout nous permettre d'isoler le produit de condensation de la diéthylbenzylphénylcétimine avec l'aniline, nous avons employé l'appareil II (voir p. 41).

Nous avons condensé 1 gr. 94 d'imine avec 0 gr. 74 d'aniline à 130°. La condensation est suivie par des dosages de l'acide sulfurique. Après 80 heures de chauffage, la réaction est sensiblement terminée et on dégage 0 gr. 064 d'ammoniac (au lieu de 0 gr. 131 pour la réaction complète).

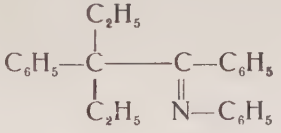
ETUDE DU PRODUIT DE CONDENSATION

Après refroidissement, il reste dans le ballon un produit brun visqueux qui cristallise après quelque temps. Le produit brut, séché sur une assiette poreuse à l'abri de l'humidité, fond à 97-101°. Recristallisé dans l'éther anhydre, il se présente sous forme d'un produit cristallisé gris-brun, fondant à 107-109°.

Dosage d'Azote (Microkjeldahl)

Substance pesée: 0 gr. 0237; cc. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ neutralisé 4,34; N trouvé : 0 gr. 0010; N% trouvé : 4,26.

Ce pourcentage d'azote correspond bien au produit normal de condensation

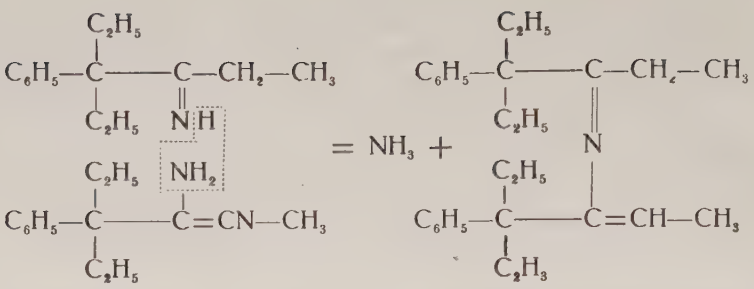


pour lequel le calcul donne 4,28 % d'azote.

C'est la N.Phényl-α-Ethyl-α-Phényl-Propylphénylcétimine.

c) Condensation de la diéthylbenzyléthylcétimine

En remplaçant dans la diéthylbenzylphénylcétimine le radical phénylé par le radical éthylé, on introduit dans la molécule un groupement à atomes d'hydrogène mobiles permettant d'entrevoir la condensation de l'imine en cétisocétimine suivant la réaction:



Expérience I. — Nous avons enfermé 1 gr. de diéthylbenzyléthylcétimine dans l'appareil I (voir p. 46). Après 60 heures la pression est montée à 10 mm. (la pression initiale étant 6 mm.). Cette pression y est maintenue plus de 140 heures plus tard. Il n'y a donc pas, à 28-29°, trace de condensation de l'imine en cétisocétimine.

Pour voir s'il n'y a pas de condensation à des températures supérieures, nous avons entrepris l'

Expérience II. — Dans l'appareil II (voir p. 41) nous avons enfermé 5 gr. 3 d'imine et maintenu pendant 20 heures, le chauffage à 110°. L'acide neutralisé correspond à 0 gr. 003 d'ammoniac. Pendant 20 autres heures, nous avons chauffé à 150-170°. On obtient environ 0 gr. 006 d'ammoniac, soit un total de 9 mgr. sur 246 mgr. à dégager.

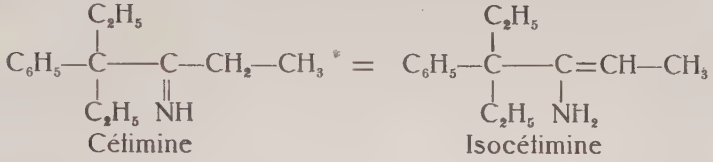
Nous en conclurons qu'à température élevée, pas plus qu'à température ordinaire, il n'y a de condensation de l'imine. Les quelques milligrammes d'ammoniac dégagés peuvent être dus à des traces d'humidité contenue dans l'appareillage ou introduite lors de la préparation du produit. Des expériences I et II, nous pourrons déduire que la diéthylbenzyléthylcétimine, quoiqu'ayant au voisinage de la fonction imine un atome d'hydrogène libre, ne se condense pas en cétisocétimine. Cette imine constitue donc une anomalie dans la série des imines étudiées jusqu'ici.

Expérience III. — Pour poursuivre notre étude comparative de l'influence de la substitution de l'atome de carbone voisin de la fonction imine sur la réactivité de celle-ci, nous

avons condensé cette imine fraîchement préparée et distillée avec la quantité équimoléculaire d'aniline pure et sèche.

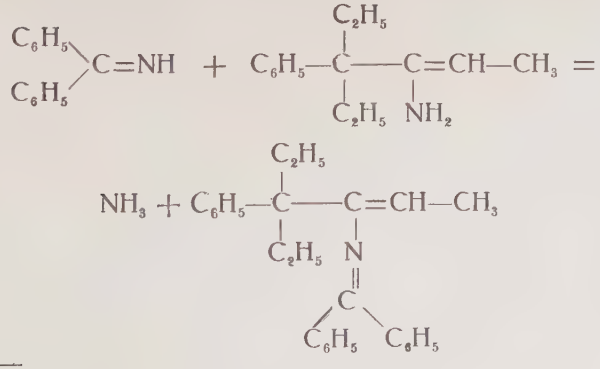
D'autre part, nous avons songé à expliquer le fait que cette imine peut ne pas se condenser en cétisocétimine suivant le schéma normal écrit plus haut.

On peut admettre l'hypothèse que la tautomérisation de cette imine en isocétimine ou énamine, est pratiquement complète suivant la réaction :



Cette migration d'un atome d'hydrogène due au voisinage de l'atome de carbone trisubstitué serait comparable à celle qui a été observée dans la série acétylénique par Favorsky, Alexéief et Ivitzky (16). En effet, suivant ces auteurs, un radical tertiaire R uni au radical CH_2 d'un carbure acétylénique $R — CH_2 — C{\equiv}CH$ conduit par chauffage avec des alcalis alcooliques non pas au carbure acétylénique disubstitué (qui devrait se former normalement) $R — C{\equiv}C — CH_3$ mais au carbure allénique $R — CH{=}C{=}CH_2$.

Dans le cas de la tautomérisation de l'imine en énamine, nous devrions observer une condensation de l'énamine supposée avec une imine stable telle que la diphénylcétimine :



(16) Journ. Soc. phys. chim. Russe t. 50 p. 160-162, 1918.

D'autre part, nous devrions observer un refus de condensation avec l'aniline.

C'est dans ce sens que nous avons fait la troisième série d'expériences, dont voici les conditions expérimentales:

Tube A: 1 gr. de cétimine + 0 gr. 460 aniline.

Tube B: 1 gr. de cétimine + 0 gr. 980 diphénylcétimine.

Température du thermostat, 28-29°.

Les résultats des mesures sont consignés dans les courbes figure 7.

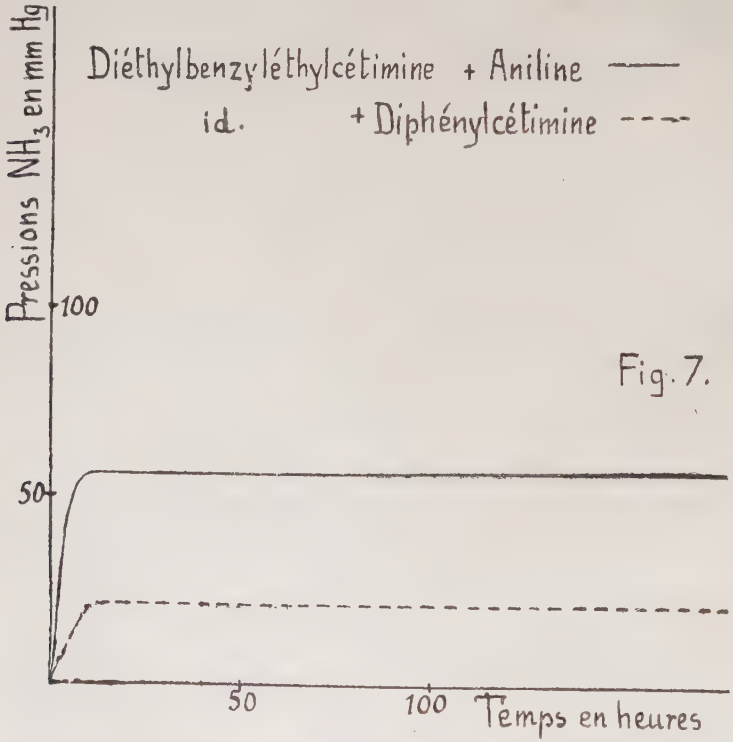


Fig. 7.

Dans le tube A la tension d'équilibre est 56 mm. de mercure. Après avoir refait le vide dans ce tube, l'équilibre s'établit avec une tension de 21 mm. Dans le tube B la tension atteint 27 mm. Nous avons cherché à accélérer les condensations en élevant la température par chauffage des ballons dans un bain d'huile. Nous avons monté progressivement jusqu'à 100°. Les pressions finales ramenées à 22° sont pour le

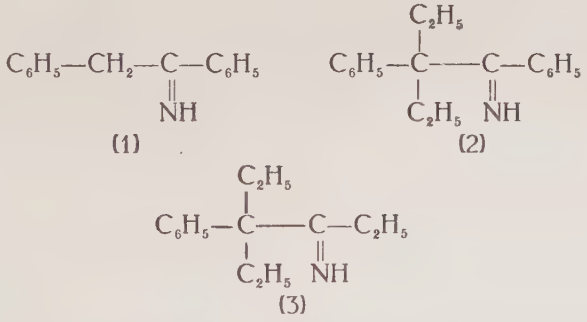
tube A 43 mm., pour le tube B, 27 mm. En se reportant aux pressions signalées plus haut, il est facile de voir que le chauffage n'a favorisé que le système A. Il n'y a pas de condensation dans le tube B, la faible quantité d'ammoniac étant due probablement à des traces d'humidité.

De cette série d'essais, nous pourrons déduire :

La diéthylbenzyléthylcétimine est une anomalie dans la série des imines décrites. Quoi qu'ayant au voisinage de la fonction imine des atomes d'hydrogène libres, elle ne se condense pas en cétisocétimine. Il ne s'agit pas d'une tautomérisation complète de l'imine en énamine, ce qui pourrait expliquer l'impossibilité de la condensation de l'imine en cétisocétimine, mais plutôt d'un empêchement dû à la trisubstitution du carbone.

En comparant les courbes 5 et 7, on voit que la diéthylbenzyléthylcétimine a une réactivité du même ordre de grandeur que l'imine phénylée correspondante.

La benzylphénylcétimine (1) se condense normalement en diphénylbenzylbenzylidènecétisocétimine. La diéthylbenzylphénylcétimine (2) dont les atomes d'hydrogène benzyliques sont remplacés par des radicaux éthyl, ne se condense pas en cétisocétimine. La diéthylbenzyléthylcétimine (3) dans laquelle



(1) (2)

(3)

les atomes d'hydrogène du radical éthylé soudé à l'atome de carbone iminique devraient normalement provoquer la condensation en cétisocétimine, ne se condense pas.

L'ensemble de ces trois phénomènes indique le rôle prépondérant des atomes d'hydrogène du radical benzylique.

Dès que ces deux atomes d'hydrogène mobiles sont remplacés par des radicaux éthylés, il n'y a plus de condensation de l'imine en cétisocétimine. Cet empêchement stérique subsiste lorsqu'un radical éthyle (c'est-à-dire un radical contenant des atomes d'hydrogène libres) est soudé à l'atome de carbone porteur de la fonction imine (formule 3).

d) Condensation de l'éthylbenzyléthylcétimine

Dans cette cétimine, l'un des deux atomes d'hydrogène mobiles du radical benzyle C_6H_5—CH_2— reste libre, permettant la condensation de la cétimine en cétisocétimine.

Les conditions expérimentales des condensations étaient les suivantes:

Tube A: 1 gr. d'Ethylbenzyléthylcétimine

Tube B: 1 gr. d'Ethylbenzyléthylcétimine + 0,530 aniline

Température du thermostat : 28-29°.

Au fur et à mesure que l'équilibre s'établit, nous refaisons rapidement le vide dans les deux tubes. Nous obtenons ainsi une série de courbes, représentées pour les tubes A et B respectivement sur les graphiques 8 et 9.

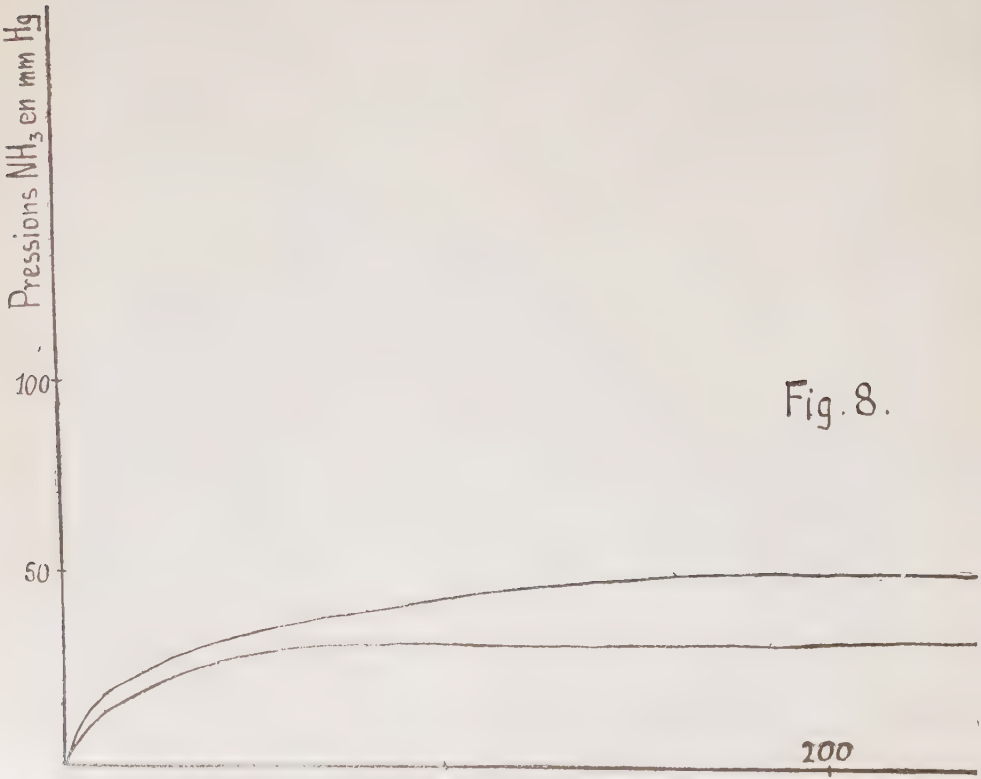


Fig. 8.

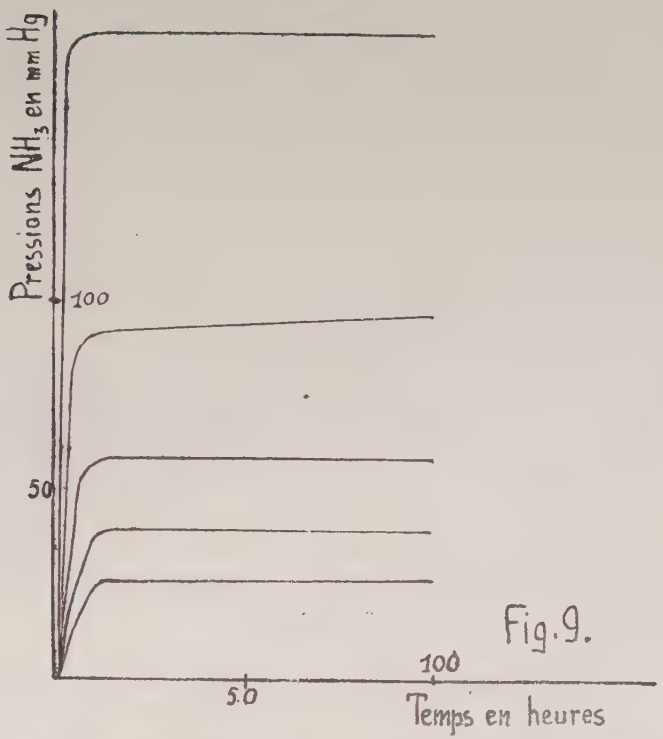
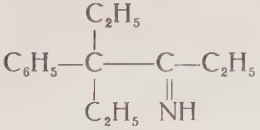


Fig. 9.

Il en résulte que l'éthylbenzyléthylcétimine a une réactivité nettement plus grande que l'imine diéthylée correspondante. Les courbes de condensation de l'imine avec l'aniline indiquent un dégagement d'ammoniac très rapide et une tension d'équilibre nettement marquée. La condensation en cétisocétimine quoique faible, est visible.

Observons que, dans le cas de la diéthylbenzyléthylcétimine



le radical éthylé soudé à l'atome de carbone iminique n'a pas une influence appréciable au point de vue réactivité. La preuve en est que malgré l'existence de ce radical tout proche de la fonction imine, celle-ci ne se condense pas en cétisocétimine.

Dès lors, nous pouvons comparer les courbes de condensation avec l'aniline des imines suivantes:

(1) $C_6H_5—CH_2—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—C_6H_5$ Fig. 3

(2) $C_6H_5—\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—C_2H_5$ Fig. 9

(3) $C_6H_5—\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}}——\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—C_2H_5$ Fig. 7

On constate que pour les benzylaryl ou benzylalcoylcétimines la réactivité de la fonction imine va en diminuant lorsque l'on remplace progressivement les atomes d'hydrogène du méthylène benzylique par des radicaux alcoylés.

ETUDE DU PRODUIT DE CONDENSATION DE L'ETHYLBENZYLETHYLCETIMINE ET DE L'ANILINE

La réaction de condensation peut s'écrire:

$$C_6H_5—\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}——\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—C_2H_5 + C_6H_5NH_2 = NH_3 + C_6H_5—\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}——\underset{\underset{N—C_6H_5}{\|}}{C}—C_2H_5$$

En distillant sous pression réduite le produit de réaction du tube B, (voir plus haut), on obtient deux fractions principales, la première passant en partie à 70-75° sous 4 mm. et 107-110° sous 4 mm., la seconde distillant sous 2 mm. à 165-166°. La première fraction est formée d'aniline et d'imine non-condensées. La seconde fraction est le produit de condensation: la N-Phényl-α-Phényl-Propyléthylcétimine, liquide brun huileux.

Dosage d'azote (*Microkjeldahl*)

Substance: 0 g 0133; cc. H_2SO_5 $\frac{N}{60}$ neutralisé 2,93;

N trouvé: 0 g 00068.

Trouvé: N % 5,11 — Calculé pour $C_{18}H_{21}N$: 5,57 %.

e) Condensations de l'éthoxyméthylphénylcétimine

Nous avons condensé comme pour les cas précédents, l'imine avec l'aniline d'une part, et l'imine seule d'autre part. Les conditions expérimentales étaient les suivantes:

Tube A: 1 gr. Ethoxyméthylphénylcétimine+0,57 aniline
Tube B: 1 gr. Ethoxyméthylphénylcétimine.
Température du thermostat : 28-29°.
Les résultats des mesures sont représentés Fig. 10.

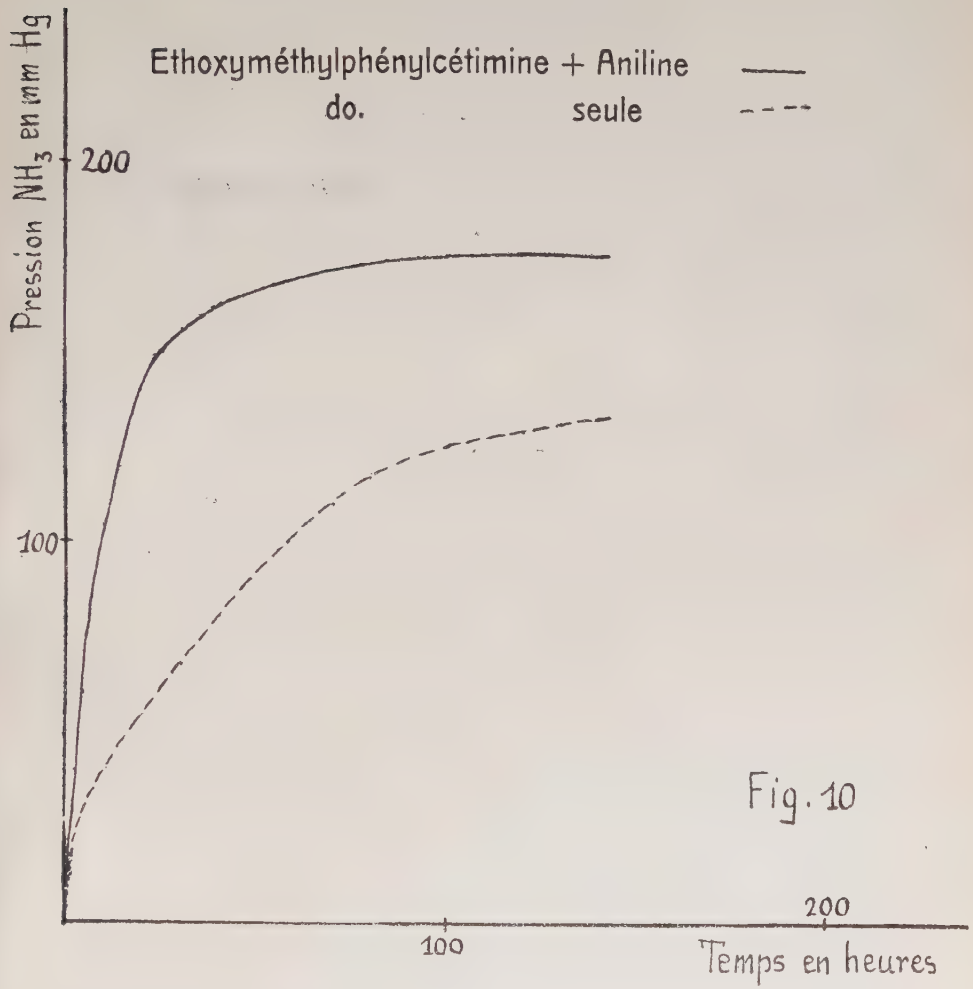


Fig. 10

Cette imine se condense nettement sur elle-même et avec l'aniline.

CONCLUSIONS

1° Par application de la méthode générale de préparation des cétimines de MM. Moureu et Mignonac nous avons préparé quatre cétimines nouvelles: l'Ethylbenzyléthylcétimine, la Diéthylbenzyléthylcétimine, la Diéthylbenzylphénylcétimine, l'Ethoxyméthylphénylcétimine. Nous avons étudié les propriétés physiques et chimiques de ces imines ainsi que certains de leurs dérivés tels que leur chlorhydrate et leur dérivé acétylé.

2° Reprenant l'étude de la benzylphénylcétimine, nous avons vérifié que celle-ci se condense bien, suivant Moureu et Mignonac, en diphénylbenzylbenzylidènecétisocétimine et non en triphénylpyrazoline comme l'a indiqué Ectors.

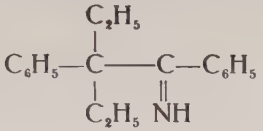
3° Nous avons étudié la condensation de ces cétimines sur elles-mêmes, puis leur condensation avec l'aniline. Ces réactions sont un critère de la réactivité de la fonction imine.

Il résulte de cette étude que, en ce qui concerne les benzylalcoyl et benzylarylcétimines, les atomes d'hydrogène du méthylène benzylique ont une influence tout à fait prépondérante dans la réactivité de ces imines. La substitution progressive des atomes d'hydrogène du radical CH_2 benzylique par des radicaux alcoylés a pour conséquence une diminution progressive de la réactivité de ces imines.

Ces résultats confirment que l'on peut, par action d'une cétimine sur une amine, instituer une méthode permettant de déterminer la réactivité du groupement iminogène ou celle du groupement aminogène.

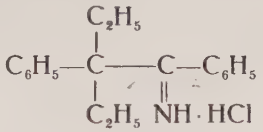
Liste des composés nouveaux décrits dans ce travail

DIETHYLBENZYLPHENYLCETIMINE:



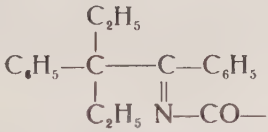
Cristaux incolores P.F.= 52° P.E.=173-174° sous 3 mm. Densité: $D_{17°}^{4°} = 1{,}0378$; Indice de réfraction: $N_{17°}^{D} = 1{,}5795$.

CHLORHYDRATE
DE DIETHYLBENZYLPHENYLCETIMINE:



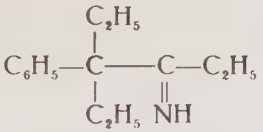
Cristaux blancs P. F.=189-192°.

DIETHYLBENZYLPHENYLACETYLCETIMINE:



Produit jaune clair très visqueux. P. E.=193-194° sous 3 mm.

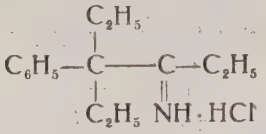
DIETHYLBENZYLETHYLCETIMINE:



Liquide blanc à reflets verdâtres, odeur camphrée. P.E. =141-144° sous 14 mm.

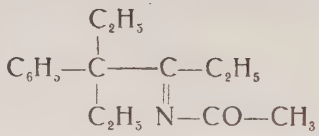
Densité: $D_{18°}^{4°} = 0{,}9392$; Indice de réfraction: $N_{18°}^{D} = 1{,}5230$.

CHLORHYDRATE
DE DIETHYLBENZYLETHYLCETIMINE :



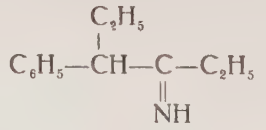
Cristaux blancs : P.E.=179-181° (peu net).

DIETHYLBENZYLETHYLACETYLCETIMINE:



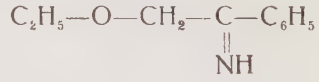
Cristaux blancs: P.F.=93°. P.E.=181-183° sous 5 mm. 5.

ETHYLBENZYLETHYLCETIMINE :



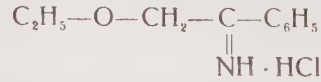
Liquide à reflets verdâtres: P.E.=119-122° sous 13 mm.
Densité: $D^{4°}_{16°} = 0{,}9563$; Indice de réfraction: $N^{D}_{16°} = 1{,}5137$.

ETHOXYMETHYLPHENYLCETIMINE :



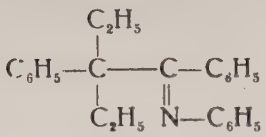
Huile jaune: P.E.=144-147° sous 18 mm.
Densité: $D^{4°}_{22°} = 0{,}9563$; Indice de réfraction: $N^{D}_{22°} = 1{,}5542$.

ETHOXYMETHYLPHENYLCETIMINE



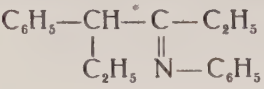
Poudre jaune crème: P.F.=129-132° (peu net). Produit fondu rougeâtre.

N-PHENYL-α-ETHYL-α-PHENYL-PROPYLPHENYL-CETIMINE:



Cristaux gris-bruns: P.F.=107-109°.

N-PHENYL-α-PHENYL-PROPYLETHYLCETIMINE:



Huile brune: P.E.=165-166° sous 2 mm.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

VITESSE DE RÉACTION EN MILIEU HOMOGENE

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 7 mars 1931
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 9 mars 1931
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Chr. PFISTER.